Der Reaktionsverlauf bei der Hydratisierung von Calciumaluminaten

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Johann Wolfgang Goethe-Universität
zu Frankfurt am Main

Vorgelegt von

Yang Chia-Chih

Kwangsi (China)

Referent: Prof. Dr. R. Nacken

Korreferent: Doz. Dr. R. Mosebach

Tag der mündlichen Prüfung: 29. Januar 1941

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Über den Verlauf der Hydratisierungsreaktionen von Calciumaluminaten liegen umfangreiche Untersuchungen vor, deren Ergebnisse von G. Assarsson (1936) zusammengestellt und kritisch verarbeitet werden. Verschiedentlich wird versucht (H. Lafuma [1925], H. Kühl, F. Thilo und H. Chi Yü [1933], E. P. v. Pohlheim [1935], R. Nacken und R. Mosebach [1936], Lea und Bessey [1935]), auf Grund des Verlaufes von Hydratisierungsreaktionen der Calciumaluminate Angaben über das Konzentrationsdiagramm CaO-Al_2O_3-H_2O zu machen. Diese Versuche haben nicht immer zu eindeutigen Resultaten geführt.

Die Bemühungen, die Gibbssche Phasenregel zur Grundlage der Diskussionen der Hydratisierungsvorgänge und Löslichkeitsverhältnisse im System CaO-Al_2O_3-H_2O zu machen, haben bis jetzt nur in den kalkreichen Gebieten des Systems bis zu einer Linie 3 CaO-Al_2O_3 zum Erfolg geführt. Ein Gleichgewichtsdiagramm für das Teilsystem 3 CaO-Al_2O_3-H_2O bei 30° C stellen R. Nacken und R. Mosebach (1936) auf. Im Gegensatz zu den Untersuchungen von E. P. v. Pohlheim (1935) in dem gleichen Konzentrationsbereich ist danach das wasserfreie Tricalciumaluminat innerhalb der beschriebenen Versuchsbedingungen kongruent löslich. Von dem kongruenten Löslichkeitspunkt führt eine stetige Löslichkeitskurve zu einem invarianten Punkt: 3 $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6\ H_2O$-$Ca(OH)_2$-Lösung, der sehr nahe an dem Löslichkeitspunkt des binären Systems $Ca(OH)_2$-H_2O liegt. Eine Verbindung $4\ CaO \cdot Al_2O_3 \cdot x\ H_2O$ erscheint in dem Diagramm innerhalb der Versuchsbedingungen nicht, ebenso kein noch kalkreicheres Calciumaluminathydrat.

In dem Konzentrationsdiagramm ist die Kenntnis der Löslichkeits- und Gleichgewichtsverhältnisse über die Linie 3 $CaO \cdot Al_2O_3$ hinaus nach kalkärmeren Gebieten gering. Um hier die Verhältnisse

in den kalkreicheren Gebieten sichern und allenfalls Versuchsergebnisse in kalkärmeren Konzentrationsgebieten phasentheoretisch diskutieren und an den bekannteren kalkreicheren Konzentrationsbereich anschließen zu können, ist es von Wichtigkeit, den Löslichkeitspunkt von Systemen der Zusammensetzung $3\,CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}x\,H_2O$ zu untersuchen. Wesentlich ist hierbei, festzustellen, in welchen Grenzen der Löslichkeitspunkt im Diagramm für solche Systeme mit dem von R. Nacken und R. Mosebach ermittelten Löslichkeitspunkt des kristallisierten, regulären Tricalciumaluminathydrats zusammenfällt. Um in dieser Frage ein klares Bild zu erhalten, wurden die Versuche der beiden genannten Autoren unter genau eingehaltenen Konzentrationsbedingungen wiederholt und erweitert. Vor allem wurde durch mehrfach wiederholte, parallel laufende Versuchsreihen über die Zeiten von $^1/_2$ Tag bis zu 60 Tagen Schütteldauer versucht, ein genaueres Bild über den Reaktionsverlauf bei der Hydratation des anhydrischen Tricalciumaluminates zu gewinnen. Die mikroskopische Untersuchung der jeweiligen Bodenkörper sollte Anhaltspunkte für die Art und Stabilitätsverhältnisse der auftretenden Hydratationsprodukte geben. Endlich wurden Systempunkte des Molekularverhältnisses $CaO : Al_2O_3 : H_2O = 3 : 1 : x$ nicht nur ausgehend von anhydrischem Tricalciumaluminat hergestellt, sondern auch Mischungen von Monocalciumaluminat + 2 CaO, Pentacalciumtrialuminat + CaO und Tricalciumpentaaluminat + CaO im Gesamtverhältnis $CaO : Al_2O_3 = 3 : 1$ untersucht, um festzustellen, inwieweit Löslichkeitszahlen und Reaktionsverlauf von der Art der Ausgangsprodukte abhängig sind.

Zur Durchführung der Versuche wurde die von R. Nacken und R. Mosebach (1936) beschriebene Methodik angewandt. In etwa 300 ccm Inhalt fassenden Schüttelgefäßen wurden die jeweils reagierenden festen Stoffe fein pulverisiert mit 250 ccm CO_2-freiem Wasser zusammengebracht. Um Zusammenbacken oder Ansetzen zu verhindern, wurde die Mischung in der ersten Zeit nach dem Zusammenbringen intensiv geschüttelt und sofort in den Schüttelapparat eingespannt. Die Schüttelapparatur war in einen Luftthermostaten eingebaut. Alle im folgenden beschriebenen Versuche wurden bei der

Temperatur von 25° C ausgeführt, die in dem Thermostaten innerhalb einer Grenze von ± 1° C eingehalten wurde.

Zur Trennung der Bodenkörper von der Lösung nach beendigtem Versuch wurde der Inhalt der Schüttelflaschen mittels Wasserstrahlpumpe durch einen Filtertiegel unter CO_2-Abschluß in eine Saugflasche überführt. Der Bodenkörper wurde im Filtertiegel zurückgehalten, während die Lösung sich in der Saugflasche sammelte. Sämtliche Lösungen liefen klar durch den Filtertiegel. Die Filtration nahm im allgemeinen 2 bis 3 Stunden in Anspruch.

Der Bodenkörper wurde im Exsikkator über $CaCl_2$ und Natronkalk getrocknet und der Wassergehaltsbestimmung sowie der mikroskopischen Analyse zugeführt.

Zur Ermittlung des Al_2O_3- und CaO-Gehaltes wurden die gesamten 250 ccm der Lösung analysiert. Die Tonerde wurde durch einmalige Ammoniakfällung, das CaO durch einmalige Fällung mit Ammoniumoxalat gravimetrisch bestimmt. Es wurde wegen der Wasserlöslichkeit des hydratisierten Bodenkörpers davon abgesehen, nach Absaugen der Lösung vom Bodenkörper mit Wasser nachzuwaschen, um allenfalls zurückgebliebene Reste der Lösung zu gewinnen. Dieser geringe Fehler wurde in Kauf genommen, um die wahrscheinlich größeren des Auswaschens zu vermeiden. Der auf diese Weise begangene Fehler war um so geringer, als sich in der Lösung stets mehr oder weniger genau das Verhältnis CaO : Al_2O_3 = 3 : 1 ergab, was dem gleichen Verhältnis im Bodenkörper entspricht, so daß sich der mögliche Fehler praktisch auf eine kleine Differenz in der Höhe der insgesamt gelösten Stoffmenge beschränkt. Da die Bestimmung der gelösten Kalk- und Tonerdemengen aus diesem Grunde nicht übertrieben genau sein wird, wurde auf eine doppelte Fällung der Tonerde und des Kalkes verzichtet. Die Bruttozusammensetzung des Bodenkörpers ist aus der bekannten Einwaage und den ermittelten gelösten Tonerde- und Kalk-Mengen zu errechnen. Stichprobenweise wurden auch Bodenkörper chemisch analysiert und zeigten hinreichende Übereinstimmung mit der durch indirekte Berechnung ermittelten Zusammensetzung. Der Wassergehalt der

im Exsikkator getrockneten Bodenkörper wurde durch Glühverlustbestimmung erhalten.

Die zu den Hydratisierungsversuchen notwendigen Mengen wasserfreies Tricalciumaluminat, Monocalciumaluminat, Pentacalciumtrialuminat und Tricalciumpentaaluminat wurden im Laboratoriumsgebläse unter Verwendung eines Platinaufschlußtiegels nach dem bei Lea und Desch (1935) angegebenen Verfahren aus den Komponenten erbrannt und vor Benutzung mikroskopisch auf ihre Reinheit und Homogenität geprüft. Notwendigerweise wurde die mikroskopische Prüfung durch Dichtebestimmung und chemische Analyse ergänzt.

I. Die Hydratisierung des wasserfreien Tricalciumaluminats.

Bei den Hydratisierungsversuchen mit wasserfreiem Tricalciumaluminat waren besonders folgende Punkte zu berücksichtigen: Wie verhält sich das wasserfreie Aluminat, wenn es in verschiedenen Mengen der gleichen Wassermenge zugegeben wird, und wie ist der Reaktionsverlauf bei verschieden langer Versuchsdauer? Sind die Löslichkeitszahlen Tonerde und Kalk für verschiedene Einwaagen konstant, und sind die Versuche in hinreichendem Maße reproduzierbar? Entstehen immer dieselben Bodenkörper? Um diese Fragen zu lösen, wurden den Versuchen zunächst drei Punkte im System CaO-Al_2O_3-H_2O zugrunde gelegt, die den Mischungsverhältnissen 1,3522 g 3 $CaO \cdot Al_2O_3$ (= 5-mg-Moleküle) + 1000 ccm H_2O, 2,7044 g 3 $CaO \cdot Al_2O_3$ (= 10-mg-Moleküle) + 1000 ccm H_2O und 5,4088 g 3 $CaO \cdot Al_2O_3$ (= 20-mg-Moleküle) + 1000 ccm H_2O entsprechen.

Das wasserfreie Tricalciumaluminat wurde aus den Komponenten bei etwa 1450° C im Gebläseofen erbrannt. Das Brennprodukt wurde nach jeweils einstündigem Brennen pulverisiert, im Achatmörser vermischt und so lange wieder gebrannt, bis die mikroskopische Prüfung die Homogenität des Materials erwies. Das jeweils in kleinen Mengen

von etwa 10 g erbrannte Material wurde schließlich zusammengemischt. Die chemische Analyse ergab die Zusammensetzung

CaO	62,48	Gew.-%
Al_2O_3	37,69	Gew.-%
	100,17	

das entspricht dem Molekularverhältnis 3,009 CaO : 1 Al_2O_3. Die Dichte wurde mit $\delta = 2{,}97$ bei 25° C bestimmt, der Brechungsquotient im Na-Licht $n = 1{,}710 \pm 0{,}002$. Bei + Nic. verhielt sich das Material isotrop.

1. Die Ergebnisse von 31 Versuchen mit dem Mischungsverhältnis 2,7044 g (= 10-mg-Moleküle) 3 $CaO \cdot Al_2O_3$ + 1000 ccm H_2O sind in Tab. 1 zusammengestellt. Sie wurden in 2, z. T. in 3 parallel laufenden Versuchsreihen durchgeführt, wobei die Versuchsdauer von $^1/_2$ Tag bis zu 60 Tagen variierte. Jeder Versuch wurde 2- oder 3mal angesetzt, um ein Maß für die Reproduzierbarkeit und für durch Fehler bedingte Schwankungen zu erhalten, andererseits um durch den Reaktionsverlauf bedingte Abweichungen mit Sicherheit erkennen zu können.

Alle Versuche zeigen, daß die Bruttozusammensetzung der hydratisierten Bodenkörper dem Verhältnis 3 $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6\ H_2O$ angenähert oder vollkommen entspricht. Die Wassergehalte der Bodenkörper machen es schon wahrscheinlich, daß die völlige Hydratisierung bereits nach kurzer Zeitdauer erreicht ist. Schon nach 12 Stunden beträgt der H_2O-Gehalt über 6 Moleküle. Ebenfalls ist das Verhältnis von CaO zu Al_2O_3 im gelösten Anteil mehr oder weniger genau 3 : 1. Von einer Versuchsdauer von 9 Tagen ab gerechnet bis zu 60 Tagen wird das Verhältnis CaO : Al_2O_3 fast genau 3 : 1, sowohl im gelösten Anteil wie im Bodenkörper. R. Nacken und R. Mosebach (1936) beobachteten bei kurzer Versuchsdauer einen ansteigenden CaO-Gehalt im gelösten Anteil, entsprechend ein Sinken des CaO-Gehaltes im Bodenkörper, dem ein Ansteigen des H_2O-Gehaltes entspricht. Ein gleiches Verhalten wird auch in der vorliegenden Versuchsreihe bei Versuch Nr. 1 und Nr. 2 angedeutet. Auch hier betragen die Molekularproportionen im gelösten Anteil

4,86 : 1 und 6,01 : 1, im Bodenkörper 2,61 : 1 und 2,45 : 1. Auch bei den Versuchen Nr. 3 und Nr. 4 ist dies noch merklich. Nach zweitägiger Schütteldauer dagegen nähern sich die Werte jedoch schon sehr dem Verhältnis 3 : 1. Auch eine stärkere Gesamtlöslichkeit prägt sich in den Versuchen 1 und 2 aus, geht aber bereits nach eintägiger Schütteldauer in den Versuchen 3 und 4 auf den Durchschnittswert zurück.

So ausgeprägt, wie die Verschiebung des Verhältnisses von CaO : Al_2O_3 zugunsten des Kalkes im gelösten Anteil in den Versuchen von R. Nacken und R. Mosebach erscheint, ist sie in der vorliegenden Versuchsreihe nicht erkennbar, aber sie ist deutlich vorhanden. Dasselbe gilt von der anfänglich größeren Gesamtlöslichkeit.

Die mikroskopische Untersuchung der zu diesen 31 Versuchen gehörigen Bodenkörper zeigte in jedem einzelnen Falle das Vorhandensein des kristallisierten Tricalciumaluminathydrates. Das Hydrat erscheint häufig in Kügelchen, isotropen Gebilden, die mehr oder weniger Ansätze von kristallographischer Begrenzung zeigen. In anderen Fällen sind deutlich scharf ausgebildete Hexaeder, Rhombendodekaeder, gelegentlich auch Ikositetraeder und Tetrakishexaeder zu erkennen.

R. Nacken und R. Mosebach, die in ihren Versuchen dieelbe Methodik anwandten, geben die durchschnittliche Korngröße des regulären Tricalciumaluminathexahydrates mit 3 bis 5 μ an. Hierzu ist zu bemerken, daß bei den vorliegenden Versuchen die Größe der Einzelkristalle etwas größer gemessen wurde. Sie dürfte durchschnittlich bei 5 bis 8 μ liegen. Es kommen in jedem Präparat auch Kriställchen vor, die bedeutend über oder unter dem Durchschnitt liegen. So wurden Größen bis 0,1 μ geschätzt und solche bis zu 20 μ gemessen.

Als weitere Kristallart fand sich in wechselnden Mengen, bald fast fehlend, bald häufiger, nie aber den Rang einer geringen Verunreinigung überschreitend, eine Masse stark doppelbrechender Substanz, die als Interferenzfarben grau bis weiß I. Ordnung zeigte. Die Kriställchen waren nadelig bis undeutlich schuppig. Die durchschnitt-

liche Größe betrug etwa 5 bis 8 μ in der Länge und 0,3 bis 0,5 μ in der Breite. In der Längsrichtung der Nadeln lag stets der größere Brechungsquotient. Die mittlere Lichtbrechung war nahe bei 1,54, etwas niedriger. Die Nadeln scheinen auf die Kante gestellten, unregelmäßigen Schuppen zu entsprechen. Es war nicht mit Genauigkeit zu unterscheiden, ob das Hydrat $2\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 7\,H_2O$ oder ein Tonerdehydrat vorlag. Ersteres wurde von R. Nacken und R. Mosebach als wahrscheinlich beobachtet, es könnte sich aber auch um ein Tonerdehydrat handeln.

In den Bodenkörpern der Versuche 1 bis 4 war diese doppelbrechende Kristallart in etwas größerer Menge zu beobachten.

Karbonatbildung, welche bei Bodenkörpern dieser Art sekundär leicht auftritt, war kaum festzustellen, ebenso fehlten in allen Fällen Reste nicht hydratisierter Substanz. Dagegen zeigten sich manchmal eigenartige Zusammenballungen vieler kugeliger oder flächenbegrenzter, isotroper Tricalciumaluminathexahydrat-Kriställchen, die insgesamt der Gestalt der Bruchstücke des eingewogenen anhydrischen Tricalciumaluminats ähnelten. Vielfach scheinen solche wie überzogen oder verkittet durch eine ganz schwach doppelbrechende Masse der obenbeschriebenen Substanz. Das Auftreten dieser verschwindend geringen Masse doppeltbrechender Kriställchen und dieser pseudomorphosenähnlichen Ballungen unterstützen den von R. Nacken und Mosebach wahrscheinlich gemachten Reaktionsverlauf.

Schließlich sei zu der in Tab. 1 zusammengestellten Versuchsreihe bemerkt, daß es anscheinend von der näheren Bestimmung nicht greifbarer Faktoren abhängt, ob eine anfängliche Verschiebung des Molekularverhältnisses im gelösten Anteil zugunsten des CaO nicht doch auch längere Zeit andauern kann. In den Versuchen 11, 12, 14, 15 tritt plötzlich ein Molekularverhältnis $CaO : Al_2O_3 = 3{,}26 : 1$; 3,34 : 1; 3,40 : 1; 3,43 : 1 auf, während es in den entsprechenden Versuchen 13 und 16 3,02 : 1 und 3,04 : 1 beträgt. Regelmäßig aufzutreten scheint diese Verschiebung nur in der ersten Zeitdauer der Hydratisierung.

Es sei betont, daß ein Tetracalciumaluminathydrat oder ein nichtreguläres Tricalciumaluminathydrat in keinem Falle auftrat.

Das Mittel der Löslichkeit des Tricalciumaluminathexahydrates in Wasser, errechnet aus den Versuchen 3 bis 31, liegt mit 650,4 mg 3 CaO · Al_2O_3 nur wenig niedriger als die von R. Nacken und R. Mosebach ermittelte Zahl (1936).

2. Die Versuchsreihe mit dem Mischungsverhältnis 5,4088 g (= 20-mg-Moleküle) 3 CaO · Al_2O_3 + 1000 ccm Wasser ist in Tab. 2 zusammengefaßt.

Es wurden 2 parallel laufende Versuchsreihen mit Versuchszeiten von 1 bis 9 Tagen durchgeführt. Die Ergebnisse sind ähnlich denen der Versuche der Tab. 1. Die Verhältniszahlen CaO : Al_2O_3 im gelösten Anteil nähern sich dem Wert 3 : 1, die Zusammensetzung der Bodenkörper ist etwa 3 CaO · Al_2O_3 · 6 H_2O. Die Abweichungen von dem Verhältnis 3 : 1 im gelösten Anteil sind hier jedoch etwas größer als in den Versuchen mit 10-mg-Molekülen Tricalciumaluminat + 1000 ccm H_2O. Da hier aber die doppelte Menge des anhydrischen Tricalciumaluminats eingewogen wurde, also fast die doppelte Menge Bodenkörper vorliegt, erscheinen die stärkeren Abweichungen der Molekularproportionen in der Lösung von 3 : 1 in der Bruttozusammensetzung der Bodenkörper nicht mehr. Jedenfalls geht aus den Versuchen 32 bis 49 hervor, daß auch hier im gelösten Anteil das Molekularverhältnis CaO : Al_2O_3 anfänglich bis zu Versuchszeiten von 1 und 2 Tagen (Versuch 32 bis 39) zugunsten des CaO von 3 : 1 abweicht, sich aber bei Schüttelzeiten von 3 Tagen ab dem Verhältnis 3 : 1 stetig nähert. Aber auch hier ist es möglich, daß die stärkere anfängliche CaO-Löslichkeit noch längere Zeit als 2 Tage anhält, wie die Versuche 42 und 43 mit 6, 44 und 45 mit 7, 48 und 49 mit 9 Tagen Schütteldauer zeigen. Wie R. Nacken und R. Mosebach darlegen, stellen sich aber auch für dieses Mischungsverhältnis die Molekularproportionen sowohl im gelösten Anteil wie auch im Bodenkörper bei längeren Versuchszeiten stets auf 3 : 1 ein.

Die mikroskopische Untersuchung von Präparaten dieser Bodenkörper ergab genau dieselben Verhältnisse wie die Versuche 1 bis 31. Weitaus überwiegend ist das Auftreten des regulären Tricalciumaluminathexahydrats in der oben beschriebenen Form, ebenso erscheint wieder die schon erwähnte doppelbrechende Substanz, wahrscheinlich

Tonerdehydrat, in verschwindender Menge. Auch bei der fast verdoppelten Bodenkörpermenge erscheinen selbst bei kurzen Schüttelzeiten keinerlei nicht hydratisierte Reste anhydrischen Tricalciumaluminats. Schon bei Versuchszeiten von 1 Tag ist sämtliches Tricalciumaluminat völlig hydratisiert.

In keinem der Versuche war im Bodenkörper ein Tetracalciumaluminathydrat oder ein nichtreguläres Tricalciumaluminathydrat nachzuweisen. Die Versuche in Tab. 2 zeigen, daß sich das Gleichgewicht 3 CaO : 1 Al_2O_3 im gelösten Anteil und im Bodenkörper einstellt, aber erst nach längerer Zeit als bei dem Mischungsverhältnis der Versuche in Tab. 1. Die größere Annäherung des Molekularverhältnisses in den Bodenkörpern ist dadurch bedingt, daß sich Abweichungen vom Verhältnis 3 : 1 im gelösten Anteil bei der geringeren Menge der gelösten Substanz im Verhältnis zu der weitaus größeren Menge des Bodenkörpers rechnerisch in der Bruttozusammensetzung der Bodenkörper nicht so stark ausdrücken. Bei der erheblicheren Menge der zu hydratisierenden wasserfreien Substanz dieser Versuchsreihe scheinen die Zwischenreaktionen (R. Nacken und R. Mosebach, 1936), die die Einstellung des endgültigen Zustandes verzögern, von größerem Einfluß zu werden. Es ist daher nicht verwunderlich, wenn G. Assarsson (1936) bei Schüttelversuchen mit weitaus erheblicheren Mengen von Tricalciumaluminat in der gleichen Wassermenge nicht zu dem hier erhaltenen Endzustand kommt, in dem die Molekularproportionen in der Lösung und in dem Bodenkörper CaO : Al_2O_3 = 3 : 1 sind, sondern zu einem sehr davon abweichenden. Aber auch G. Assarsson beobachtet schließlich nach einer vorübergehenden stärkeren CaO-Löslichkeit das Auftreten des regulären Tricalciumaluminathexahydrats.

Das Mittel der Gesamtlöslichkeit liegt mit 644,2 mg Tricalciumaluminat für den Bodenkörper 3 CaO · Al_2O_3 · 6 H_2O nur wenig verschieden von dem Löslichkeitsmittel der Versuche in Tab. 1.

3. Es wurde noch eine Versuchsreihe der Mischung 1,3522 g 3 CaO · Al_2O_3 (= 5-mg-Moleküle) + 1000 ccm H_2O für Schüttelzeiten von 1 bis 9 Tagen durchgeführt. Die Ergebnisse zeigt Tab. 3.

Der Verlauf der Hydratisierungsreaktion ist qualitativ der gleiche wie bei den beiden schon beschriebenen Mischungsverhältnissen. Bei Schüttelzeiten von 1 und 2 Tagen tritt eine höhere CaO-Löslichkeit auf, als es dem Verhältnis 3 : 1 entspricht. Auch eine erhöhte Gesamtlöslichkeit ist bemerkbar. Da nun bei den vorliegenden Versuchen reichlich die Hälfte des eingewogenen anhydrischen Tricalciumaluminats in Lösung geht, werden schon relativ geringe Abweichungen vom Molekularverhältnis 3 CaO : 1 Al_2O_3 im gelösten Anteil durch die indirekte Errechnung bei der Zusammensetzung der Bodenkörper stärker merkbar, also umgekehrt wie bei den Versuchen der Tab. 2. Trotzdem nähern sich die Molekularproportionen der Bodenkörper dieser Versuchsreihe der Bruttozusammensetzung 3 CaO · Al_2O_3 · 6 H_2O. Dies wird durch die mikroskopische Untersuchung von Bodenkörperpräparaten bestätigt.

Die Zusammensetzung der Bodenkörper ist die gleiche wie bei den früher beschriebenen Versuchsreihen. Überwiegend findet sich das reguläre Tricalciumaluminathexahydrat in der gleichen Ausbildungsweise und durchschnittlichen Korngröße. Spärlich bis verschwindend ist die optisch anisotrope Substanz in Schüppchen und Nädelchen zu finden, wahrscheinlich ein Tonerdehydrat. Lediglich in den Versuchen mit 1 und 2 Tagen Schütteldauer ist es in etwas größerer Menge vorhanden. Nicht hydratisierte Tricalciumaluminatkörner fehlten auch hier, ebenso wie im Bodenkörper niemals Tetracalciumaluminathydrate oder ein anderes als reguläres Tricalciumaluminathexahydrat zugegen war.

Das Mittel der Gesamtlöslichkeit von CaO und Al_2O_3 im Verhältnis 3 : 1, erhalten aus den Versuchen 52 bis 58, ist 664,0 mg/lt, liegt also wiederum nahe an den weiter oben gegebenen Mittelwerten. Bei einem Vergleich des Hydratisierungsverlaufes der in den Tab. 1 bis 3 gegebenen Versuche zeigen sich folgende übereinstimmende Tatsachen: Die Hydratisierung erfolgt schnell und vollkommen. Das anhydrische Tricalciumaluminat schickt zunächst mehr CaO als Al_2O_3 in Lösung, als dem Verhältnis 3 : 1 entspricht. Bald aber stellt sich dieses Verhältnis 3 : 1 ein. Die Bruttozusammensetzung der Bodenkörper beträgt etwa 3 CaO · Al_2O_3 · 6 H_2O. Anwesend ist als

wesentlicher Bodenkörperbestandteil das regulär kristallisierende Tricalciumaluminathexahydrat. Von etwa 15 Tagen Schütteldauer ist ein Endzustand nahezu erreicht. Das anhydrische Tricalciumaluminat ergibt durch Hydratisierung reguläres 3 $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6\ H_2O$, das sich über mögliche Zwischenzustände kongruent löst.

II. Die Hydratisierung des wasserfreien Tricalciumpentaaluminats, Monocalciumaluminats, Pentacalciumtrialuminats unter CaO-Zusatz im Verhältnis 3 CaO : Al_2O_3.

Die Untersuchungen über den Hydratisierungsvorgang des wasserfreien Tricalciumaluminats haben ergeben, daß unter den vorliegenden Versuchsbedingungen sich stets Tricalciumaluminathexahydrat als Bodenkörper bildet. Dieses Hydrat zeigt kongruente Löslichkeit. Die Lösung enthält etwa 650 mg wasserfreies 3 $CaO \cdot Al_2O_3$ pro 1000 ccm H_2O. Die Reaktion verläuft über Zwischenreaktionen, wie sie von R. Nacken und R. Mosebach beschrieben wurden, jedoch wird stets derselbe Endzustand erreicht oder angestrebt. Es hat sich herausgestellt, daß den Zwischenreaktionen mehr Bedeutung zukommt und die Einstellung des Endzustandes längere Versuchszeiten erfordert, je mehr wasserfreie Substanz von der gleichen Wassermenge umgesetzt werden muß. Unter Berücksichtigung der relativ geringen Wasserlöslichkeit der Calciumaluminathydrate und ihrer Reaktionsträgheit, ihrer Neigung zur Bildung von Zwischenprodukten, die die Einstellung eines Endzustandes der Reaktion, der als Gleichgewichtszustand anzusprechen ist, erschwert, kommt der Anwendung genügend langer Versuchszeiten und der Verwendung genau definierter Verbindungen als Ausgangsprodukten der Reaktion sehr große Bedeutung zu.

Die Bejahung der Frage, ob der ermittelte Löslichkeitspunkt des regulären Tricalciumaluminathexahydrates im System CaO-Al_2O_3-H_2O einem stabilen Gleichgewicht entspricht, würde eine wesentliche Unterstützung erfahren, wenn die Hydratisierung von wasserfreien

Systemen der Bruttozusammensetzung 3 CaO-Al_2O_3-H_2O immer zu der gleichen Lösungskonzentration führte, gleichgültig, von welchem Bodenkörper ausgegangen wird. Es wurden daher Hydratisierungsversuche mit Systemen der Bruttozusammensetzung 3 CaO-Al_2O_3-H_2O durchgeführt, bei denen als wasserfreie Bodenkörper Tricalciumpentaaluminat, Monocalciumaluminat und Pentacalciumtrialuminat verwandt wurden, denen so viel gebrannter Kalk zugesetzt wurde, daß die geforderte Bruttozusammensetzung 3 $CaO \cdot Al_2O_3$ erreicht wurde.

1. Das benutzte, wasserfreie Tricalciumpentaaluminat wurde durch chemische Analyse und mikroskopische Untersuchung als genügend rein festgestellt. Es wurden je drei Versuche der Zusammensetzung 1,2584 g 3 $CaO \cdot 5\ Al_2O_3$ + 1,3460 g CaO (= 10-mg-Moleküle) + 1000 ccm H_2O und 2,7168 g 3 $CaO \cdot 5\ Al_2O_3$ + 2,6920 g CaO (= 20-mg-Moleküle) + 1000 ccm H_2O durchgeführt. Je einer dieser Versuche wurde 15 Tage lang, die anderen über die Dauer von 28 Tagen geschüttelt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Es zeigen sich bei diesen Versuchen ähnliche Werte des gelösten Anteils und auch eine ähnliche Zusammensetzung der Bodenkörper, die sich dem Molekularverhältnis 3 $CaO : Al_2O_3$, bzw. 3 $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6\ H_2O$ stark nähern. Stärkere Abweichungen von diesem Verhältnis zugunsten von CaO liegen bei den Versuchen 62 und 63 vor.

Die mikroskopische Untersuchung der Bodenkörperpräparate zeigt ebenfalls dasselbe Bild wie die Bodenkörper aller früheren Versuche. Wesentlich liegt nur das reguläre Tricalciumaluminathexahydrat in kugeligen, mehr oder weniger kristallographische Begrenzung andeutenden Gebilden vor. Die durchschnittliche Größe dieser Kriställchen beträgt etwa 1,5 bis 6 μ im Durchmesser. Als Produkt von Zwischenreaktionen, das sich nur schwer umsetzt, tritt wieder das doppelbrechende, in Nädelchen und unregelmäßigen Schüppchen vorliegende Hydrat auf, das schon bei den früheren Versuchen beschrieben wurde. Die optisch anisotropen Nädelchen sind etwa 4 bis 8 μ lang, $^1/_2$ bis 1 μ breit, in der Längsrichtung liegt der stärkere Brechungsquotient. Die mittlere Lichtbrechung ist schwächer als 1,54.

Es handelt sich wahrscheinlich um ein Tonerdehydrat. Bei den Bodenkörperpräparaten der Versuche 63 und 64 waren hier und da noch Körnchen nicht hydratisierten Tricalciumpentaaluminats sichtbar. Die Hydratisierung scheint hier besonders bei den Versuchen mit relativ viel Bodenkörper noch nicht völlig durchgedrungen zu sein. Darauf lassen auch die relativ geringen Zahlen der in Lösung befindlichen Tonerde schließen. Deshalb wurden die Zahlen der Gesamtlöslichkeit dieser Versuche nicht zur Errechnung des Löslichkeitsmittels herangezogen. Das Mittel der Gesamtlöslichkeit liegt bei 634 g $3\,CaO \cdot Al_2O_3$/1000 ccm nicht weit entfernt von dem Mittel der Gesamtlöslichkeit der Versuche in Tab. 1.

Die in Tab. 4 gegebenen Löslichkeitswerte zeigen auch hier, daß das Verhältnis $3\,CaO : 1\,Al_2O_3$ in der Lösung bei den Versuchen mit nur 10-mg-Molekülen wasserfreier Substanz pro 1000 ccm besser erreicht wird als bei der Anwendung der doppelten Menge. Die Löslichkeitszahlen ähneln denjenigen der sehr kurz geschüttelten Versuche in den Tab. 1 bis 3. Diese Erscheinung dürfte ihre Erklärung in der größeren Reaktionsfähigkeit des wasserfreien Tricalciumaluminats mit reinem Wasser finden, während Tricalciumpentaaluminat äußerst langsam reagiert, andererseits aber die durch die schnellere Lösung des CaO in der ersten Zeit sehr kalkreiche Lösung den Reaktionsverlauf verlangsamt. Bei sehr langer Versuchsdauer dürften sich die Löslichkeitswerte dem Verhältnis $CaO : Al_2O_3 = 3 : 1$ ebenso genau nähern, wie es bei den Versuchen der Tab. 1 bis 3 der Fall ist. Es sei auch hier betont, daß Tetracalciumaluminathydrate nicht beobachtet wurden.

2. Die Versuche wurden ausgehend von Monocalciumaluminat + CaO mit Systemen der Bruttozusammensetzung $3\,CaO \cdot Al_2O_3 + H_2O$ fortgesetzt. Das verwendete Monocalciumaluminat wurde aus den Komponenten im Laboratoriumsgebläseofen bei 1450° C im Platintiegel erbrannt. Das Brenngut wurde pulverisiert und wiederholt bei 1450° gebrannt, bis die mikroskopische Prüfung Homogenität und die optischen Eigenschaften des Monocalciumaluminats erkennen ließ. 1,5828 g $CaO \cdot Al_2O_3$ + 1,1216 g CaO (= 10-mg-Moleküle) $3\,CaO \cdot Al_2O_3$) und 3,1656 g $CaO \cdot Al_2O_3$ + 2,2432 g CaO (= 20-mg-Mole-

küle 3 $CaO \cdot Al_2O_3$) wurden zu 1000 ccm H_2O gebracht und 15 Tage lang bei 25° geschüttelt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tab. 5 zusammengestellt. Das Verhältnis von CaO und Al_2O_3 im gelösten Anteil ist nahezu 3 : 1, ebenso wie auch für die Bodenkörper das Molekularverhältnis nahe an 3 $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ herankommt. Der Durchschnitt der Gesamtlöslichkeit ist etwa 635 mg 3 $CaO \cdot Al_2O_3$/ 1000 ccm H_2O, nur wenig niedriger als derjenige der Versuche in Tab. 1 bis 3. Es scheint also auch ausgehend von Monocalciumaluminat unter Kalkzusatz sich die gleiche Reaktion abzuspielen wie mit Tricalciumaluminat + Wasser oder auch Tricalciumpentaaluminat + CaO + Wasser. Dies wird durch die mikroskopische Untersuchung der Bodenkörperpräparate bestätigt.

Der Bodenkörper besteht aus dem regulären Tricalciumaluminathexahydrat, das in Versuch 65 in scharf kristallographisch begrenzten Kriställchen von etwa 5 μ im Durchschnitt auftritt. Als Kristallformen treten Hexaeder und Rhombendodekaeder auf. Nur sehr spärlich findet sich die früher immer wieder beschriebene doppelbrechende Substanz. Karbonatbildung fehlte. Versuch 66 zeigt im Bodenkörper die gleichen Verhältnisse. Die hier jedoch kugeligen Kriställchen von Tricalciumaluminathexahydrat sind etwas größer, im Durchschnitt etwa 6 μ im Durchmesser, und weisen nur die Andeutung kristallographischer Begrenzung auf. Zusammenballungen vieler Hexahydratkügelchen, durch wenig doppelbrechende Substanz zusammengebacken erscheinend, bilden Pseudomorphosen der ursprünglich vorhanden gewesenen anhydrischen Bruchstücke und Körner des Monocalciumaluminats. Auch hier war wie bei allen anderen Versuchen weder das Auftreten von Tetracalciumaluminathydraten selbst in Spuren, noch dasjenige anderer Tricalciumaluminathydrate außer dem regulären zu beobachten.

Als Ergebnis der Versuche in Tab. 5 läßt sich feststellen, daß die Hydratisierungsreaktion ähnlich denjenigen zu verlaufen scheint, die mit Tricalciumaluminat + H_2O und mit Tricalciumpentaaluminat + 12 CaO + H_2O angesetzt wurden. Die Molekularproportionen in Lösung und Bodenkörper nähern sich noch schärfer dem Wert 3 : 1 als bei Tricalciumpentaaluminat + CaO + H_2O. Die Reak-

tionsgeschwindigkeit und Erreichung des stabilen Endzustandes scheint noch schneller vor sich zu gehen und liegt zwischen derjenigen des Tricalciumaluminats in Wasser einerseits, des Tricalciumpentaaluminats + CaO + H_2O andererseits. Ebenso sind die Bodenkörper wieder genau so zusammengesetzt wie die der weiter oben beschriebenen Versuchsreihen, die Gesamtlöslichkeiten an 3 CaO · Al_2O_3 sind ebenfalls innerhalb geringer Grenzen gleich.

Die bisherigen Versuche haben weiter bewiesen, daß in allen Systemen der Bruttozusammensetzung 3 CaO · Al_2O_3 + H_2O als Bodenkörper Tricalciumaluminathexahydrat entsteht, das seine Komponenten im Verhältnis 3 CaO : 1 Al_2O_3 in Lösung schickt, also kongruent löslich ist. Dies gilt für Systeme, bei welchen dafür gesorgt ist, daß mögliche Zwischenreaktionen nicht zu sehr ins Gewicht fallen, wie es der Fall zu sein scheint, wenn gleiche Mengen Wasser größere Mengen Bodenkörper zur Hydratisierung bringen sollen. Dies besagt gleichzeitig, daß Tricalciumaluminathexahydrat als Bodenkörper und der gleiche Löslichkeitspunkt angestrebt werden, sobald nur ein anhydrischer Reaktionsteilnehmer der Bruttozusammensetzung 3 CaO · Al_2O_3 zugegen ist. Einschränkend muß allerdings hinzugefügt werden, daß der wasserfreie Reaktionsteilnehmer der Zusammensetzung 3 CaO : Al_2O_3 die Tonerde nur in als Calciumaluminat gebundener Form enthalten darf. Läge nicht reagierte Tonerde in amorpher oder kristallisierter Form vor, dann würde deren äußerst geringe Reaktionsfähigkeit die Erreichung dieses Endzustandes in im Laboratorium gebräuchlichen Versuchszeiten sehr verzögern.

3. Endlich sollte das Verhalten von Systemen geprüft werden, die die Bruttozusammensetzung 3 CaO-Al_2O_3-H_2O besitzen, aber aus Pentacalciumtrialuminat + 4 CaO + H_2O aufgebaut sind.

Das verwendete Pentacalciumtrialuminat wurde im Laboratoriumsgebläseofen aus den Komponenten, die in aequivalenter Menge gemischt waren, bei etwa 1450° C im Platintiegel erbrannt. Das erbrannte Pulver wurde so lange im Achatmörser pulverisiert und erneut gebrannt, bis es sich mikroskopisch homogen verhielt. Das Pentacalciumtrialuminat erwies sich als optisch isotrop und hatte im Na-Licht den Brechungsquotienten n = 1,608 ± 0,002.

Es wurden die Mischungen aus 1,9540 g $5\,CaO \cdot 3\,Al_2O_3$ + 0,7476 g CaO (= 10-mg-Moleküle) + 1000 ccm H_2O und 3,9080 g $5\,CaO \cdot 3\,Al_2O_3$ + 1,4952 g CaO (= 20-mg-Moleküle) + 1000 ccm H_2O angesetzt und 15 Tage geschüttelt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tab. 6 zusammengestellt. Es ergab sich, daß die Löslichkeitszahlen dieser Versuche von denjenigen aller anderen Versuche erheblich abwichen. Das Molekularverhältnis im gelösten Anteil unterschied sich sehr von $3\,CaO : 1\,Al_2O_3$, infolgedessen im Bodenkörper ebenfalls. Auffallend war der geringe H_2O-Gehalt im Bodenkörper.

Die mikroskopische Untersuchung von Bodenkörperpräparaten der Versuche 67 und 68 ergab den merkwürdigen Befund, daß ein großer Teil des anhydrischen Pentacalciumtrialuminats überhaupt noch nicht hydratisiert war. Es fanden sich die eckigen, isotropen Bruchstücke des $5\,CaO \cdot 3\,Al_2O_3$ mit dem Brechungsquotienten n = 1,608 wieder, gelegentlich etwas abgerundet und von einem Nädelchen- oder Schüppchengewirr des doppelbrechenden, schon beschriebenen Hydrats, wahrscheinlich Tonerdehydrat, überzogen. Die Nädelchen und Schüppchen traten daneben frei in einer Länge von etwa 1,5 bis 8 μ und einer Breite von 0,2 bis 0,5 μ auf. In der Längsrichtung lag wieder der stärkere Brechungsquotient. Es fanden sich des weiteren kleine kugelige isotrope Gebilde in großer Menge, deren Durchmesser bis zu 0,2 μ sank. Die Lichtbrechung dieser kleinsten Partikelchen ist etwa 1,605. Es besteht die Möglichkeit, daß entweder kleinste Kriställchen von regulärem Tricalciumaluminathexahydrat oder aber kleinste Bruchstücke nicht hydratisierten Pentacalciumtrialuminats vorlagen. Gegen die letztere Möglichkeit spricht der Umstand, daß der Anteil einer derart geringen Korngröße in dem zu den Versuchen verwandten, pulverisierten Pentacalciumtrialuminat weit geringer war als in dem hydratisierten Bodenkörper, was durch Präparate beider Substanzen einwandfrei ermittelt werden konnte, so daß es sich höchstwahrscheinlich um durch den Hydratisierungsvorgang neu gebildetes Tricalciumaluminathexahydrat handelt.

Die Versuche 67 und 68 zeigen also, daß zur Erreichung eines Gleichgewichtszustandes erheblich längere Versuchszeiten als 15 Tage

notwendig sind. Durch die Art der nach der Hydratisierung im Bodenkörper vorgefundenen Substanzen wird aber gleichzeitig wahrscheinlich gemacht, daß nach Erreichung eines stabilen Endzustandes die gleichen Substanzen im Bodenkörper vorliegen werden wie bei allen anderen beschriebenen Versuchen. Auch in den Bodenkörpern der Versuche 67 und 68 konnten Tetracalciumaluminathydrate und außer dem regulären andere Tricalciumaluminathydrate nicht gefunden werden. Der Grund für die träge Reaktionsgeschwindigkeit und die Art der endgültigen Reaktionsprodukte nach Erreichung eines Endzustandes der Hydratisierungsreaktion muß noch in weiteren Versuchsreihen klargelegt werden.

Die Art und Weise des Auftretens der doppelbrechenden Substanz, wahrscheinlich eines Tonerdehydrates, in Schüppchen und Nädelchen, insbesondere deren Umhüllen und Umflechten der nichthydratisierten Pentacalciumtrialuminatkörner, ebenso auch deren Vorkommen zwischen den kugeligen Kriställchen des Tricalciumaluminathexahydrates in den pseudomorphosen Zusammenballungen beweist deutlich, daß es sich nicht um ein dem Tricalciumaluminathexahydrat gleichwertiges Endprodukt der Hydratisierung der wasserfreien Ausgangskörper der Systeme handelt, sondern um das Produkt von Zwischenreaktionen, welches im späteren Verlauf des Hydratisierungsprozesses nur noch schwer mit der Lösung reagiert. Darauf deutet auch die außerordentlich geringe Menge der doppelbrechenden Substanz, die in vielen Bodenkörperpräparaten neben dem Tricalciumaluminathexahydrat überhaupt nicht in Erscheinung tritt. Die sehr geringe Größe der Nädelchen und Schüppchen macht eine genaue Erkennung und Feststellung der optischen Konstanten schwierig, doch dürfte deren Bestimmung als Tonerdehydrat richtig sein, da die gleiche Substanz den Bodenkörper eines Versuches bildet, der durch chemische Analyse als fast reines Tonerdehydrat bestimmt wurde.

III. Der Reaktionsverlauf im System 3 CaO-Al_2O_3-H_2O.

Die Hydratisierungsversuche von Systemen mit der Bruttozusammensetzung 3 $CaO \cdot Al_2O_3 + x\ H_2O$, ausgehend von Tricalciumaluminat + H_2O, Tricalciumpentaaluminat + 12 CaO, Monocalciumaluminat + 2 CaO mit verschiedenen Schütteldauerzeiten, zeigten insgesamt nach Erreichung des Endzustandes als Bodenkörper das reguläre Tricalciumaluminathexahydrat, im gelösten Anteil mehr oder weniger scharf das Verhältnis $CaO : Al_2O_3 = 3 : 1$. Alle Versuchsreihen weisen in gleicher Weise bei kurzfristiger Schütteldauer am Reaktionsbeginn ein Ansteigen des CaO-Gehaltes im gelösten Anteil sowie bis zu einem gewissen Grade eine erhöhte Gesamtlöslichkeit auf. Der Reaktionsverlauf läßt sich auf ähnliche Weise erklären, wie dies von R. Nacken und R. Mosebach 1936, S. 293 ff. geschehen ist. Die beiden Autoren beobachteten das Auftreten des Dicalciumaluminathydrats im ersten Stadium der Hydratisierung, ließen aber auch das intermediäre Entstehen von Tonerdehydrat offen. Welche Zwischenreaktionen vor Erreichung des Endzustandes eintreten, hängt offenbar von den Vorgängen ab, die sich in den ersten Augenblicken der Hydratisierung unmittelbar an der Grenze des wasserfreien Calciumaluminatkornes abspielen. Es dürfte aber nach dem Verlauf der geschilderten Versuche sicher sein, besonders bei Berücksichtigung der absoluten Reproduzierbarkeit der Gesamtlöslichkeit, immer denselben Bodenkörper zu erhalten trotz des Ausgehens von verschiedenartiger wasserfreier Substanz, allerdings unter Einhaltung des Molekularverhältnisses 3 $CaO : Al_2O_3$, daß der schließlich in jedem Fall erreichbare Endzustand mit Tricalciumaluminathexahydrat als Bodenkörper, die Lösung mit dem Verhältnis 3 $CaO : Al_2O_3$ und der Gesamtlöslichkeit 635 bis 650 mg/1000 ccm einem stabilen Gleichgewichtszustand entspricht. Daraus folgt, daß auf Systeme dieser Bruttozusammensetzung innerhalb des Systems CaO-Al_2O_3-H_2O die Gibbssche Phasenregel anwendbar ist.

IV. Zusammenfassung.

Innerhalb des Dreistoffsystems wurden Systeme der Bruttozusammensetzung $3\,CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}H_2O$, ausgehend von Tricalciumaluminat, Tricalciumpentaaluminat + $12\,CaO$ + H_2O, Monocalciumaluminat + $2\,CaO$ + H_2O und Pentacalciumtrialuminat + $4\,CaO$ + H_2O in bezug auf die entstehenden Bodenkörper und deren Löslichkeit und des stabilen Endzustandes untersucht. Es ergab sich, daß mit Ausnahme des Pentacalciumtrialuminats, bei dem der stabile Endzustand nach der angewandten Versuchszeit noch nicht erreicht war, in allen Fällen ein Endzustand erreicht wurde. Stabiler Bodenkörper ist reguläres Tricalciumaluminathexahydrat, welches sich kongruent in der Menge von etwa 650 mg $3\,CaO \cdot Al_2O_3$/1000 ccm bei 25° C löst. Dieser Löslichkeitspunkt ist im Konzentrationsdiagramm $CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}H_2O$ als stabiler Gleichgewichtspunkt anzusehen.

Zum Schluß ist es mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Prof. Dr. R. Nacken und Herrn Doz. Dr. R. Mosebach, meinen herzlichsten Dank für die Anregung zu der Arbeit und das stete Interesse, das sie dem Fortschreiten derselben entgegenbrachten, auszusprechen, ferner für die zahlreichen Materialien und Apparate, die mir freundlicherweise zur Verfügung gestellt wurden.

Auch Frl. Dr. A. Buhmann spreche ich an dieser Stelle für ihre freundliche Unterstützung meinen herzlichsten Dank aus.

Nr.	Schütteldauer in Tagen	Gehalt d. Lsg. in mgr/lt an			Zusstzg. d. gelösten Anteils im Verh.	H_2O — Gehalt d. Bk. in Gew.—%	Errechnete Zusstzg. d. Bk. i. Verh.
		CaO	Al_2O_3	insgesamt	CaO : Al_2O_3		CaO : Al_2O_3 : H_2O
1	1/2	466,4	175,2	641,6	4,86 : 1	30,70	2,61 : 1 : 6,5
2	1/2	520,8	158,0	678,8	6,01 : 1	34,15	2,45 : 1 : 7,5
3	1	412,4	226,4	638,8	3,31 : 1	28,90	2,9 : 1 : 6,1
4	1	441,6	217,6	659,2	3,69 : 1	28,20	2,8 : 1 : 5,92
5	2	404,0	241,2	645,2	3,05 : 1	28,80 (28,34)	2,98 : 1 : 5,95
6	2	413,6	242,0	655,6	3,11 : 1	28,21 (28,46)	2,97 : 1 : 5,98
7	2	422,8	249,6	672,4	3,08 : 1	29,53	2,97 : 1 : 6,25
8	3	416,8	242,8	659,6	3,12 : 1	28,37	2,96 : 1 : 5,95
9	3	421,6	227,2	648,8	3,37 : 1	28,15	2,89 : 1 : 5,72
10	3	416,0	245,2	661,2	3,08 : 1	28,28	2,97 : 1 : 5,88
11	4	411,6	229,6	641,2	3,26 : 1	28,70	2,93 : 1 : 6,03
12	4	418,0	227,2	645,2	3,34 : 1	29,20	2,90 : 1 : 6,13
13	4	413,6	248,8	662,4	3,02 : 1	28,98	2,99 : 1 : 6,11
14	5	413,6	221,6	635,2	3,40 : 1	28,10	2,89 : 1 : 5,9
15	5	403,2	213,6	616,8	3,43 : 1	28,30	2,88 : 1 : 5,94
16	5	416,4	248,8	665,2	3,04 : 1	29,41	2,99 : 1 : 6,23
17	6	406,4	245,2	651,6	3,01 : 1	28,67	2,99 : 1 : 6,02
18	6	401,6	240,0	641,6	3,05 : 1	28,91	2,98 : 1 : 6,07
19	6	411,2	247,2	658,4	3,02 : 1	28,43	2,99 : 1 : 5,95
20	7	407,2	239,2	646,4	3,10 : 1	28,65	2,97 : 1 : 6,02
21	7	401,6	236,0	637,6	3,09 : 1	28,33	2,97 : 1 : 5,95
22	9	405,6	246,4	652,0	3,00 : 1	28,68	3,00 : 1 : 6,03
23	9	403,2	243,6	646,8	3,00 : 1	29,13	3,00 : 1 : 6,12
24	15	409,6	249,6	659,2	2,99 : 1	28,26	3,01 : 1 : 5,91
25	15	407,2	248,0	655,2	2,99 : 1	28,9	3,01 : 1 : 6,10
26	20	405,6	246,4	652,0	2,99 : 1	28,72	3,00 : 1 : 6,05
27	20	403,2	244,8	648,0	2,99 : 1	29,20	3,00 : 1 : 6,19
28	30	402,8	248,0	650,8	2,96 : 1	28,9	3,00 : 1 : 6,10
29	30	405,6	246,0	651,6	3,00 : 1	29,47	3,00 : 1 : 6,27
30	60	406,4	245,6	652,0	3,01 : 1	29,5	3,00 : 1 : 6,26
31	60	405,2	245,6	650,8	3,00 : 1	29,1	3,00 : 1 : 6,14

Tab. 1. System 3 CaO — Al_2O_3 — H_2O.
Einwaage 2,7044 gr 3 CaO · Al_2O_3 + 1000 ccm H_2O
= 1684 mg CaO + 1020,4 mg Al_2O_3.

Nr.	Schütteldauer in Tagen	Gehalt d. Lsg. in mgr/lt an			Zusstzg. d. gelösten Anteils im Verh.	H_2O — Gehalt d. Bk. in Gew.—%	Errechnete Zusstzg. d. Bk. i. Verh.
		CaO	Al_2O_2	insgesamt	CaO : Al_2O_3		CaO : Al_2O_3 : H_2O
32	1	423,6	220,8	644,4	3,49 : 1	n. best.	2,94 : 1 : x
33	1	425,2	215,6	640,8	3,59 : 1	29,83	2,93 : 1 : 6,28
34	2	414,0	220,0	634,0	3,42 : 1	28,26	2,95 : 1 : 5,85
35	2	414,4	226,4	640,8	3,33 : 1	29,03	2,96 : 1 : 6,08
36	3	416,4	239,2	655,6	3,16 : 1	28,29	2,98 : 1 : 5,89
37	3	414,4	234,4	648,8	3,21 : 1	28,02	2,97 : 1 : 5,80
38	4	414,2	240,4	654,6	3,13 : 1	28,57	2,98 : 1 : 5,98
39	4	413,2	242,4	655,6	3,10 : 1	28,41	2,99 : 1 : 5,94
40	5	409,6	245,6	655,2	3,03 : 1	28,35	3,00 : 1 : 5,93
41	5	410,8	242,0	652,8	3,09 : 1	28,26	2,99 : 1 : 5,89
42	6	426,0	195,2	621,2	3,97 : 1	28,90	2,90 : 1 : 5,97
43	6	426,8	208,4	635,2	3,73 : 1	28,40	2,92 : 1 : 5,85
44	7	416,4	215,2	631,6	3,52 : 1	28,76	2,94 : 1 : 5,98
45	7	438,4	211,2	649,6	3,77 : 1	29,65	2,91 : 1 : 6,20
46	8	406,4	244,0	650,4	3,03 : 1	29,05	3,00 : 1 : 6,14
47	8	412,0	244,8	656,8	3,06 : 1	28,07	2,99 : 1 : 5,84
48	9	414,0	220,8	634,8	3,41 : 1	n. best.	2,95 : 1 : x
49	9	418,8	222,8	641,6	3,42 : 1	n. best.	2,95 : 1 : x

Tab. 2. System 3 CaO — Al_2O_3 — H_2O.
Einwaage 5,4088 gr 3 CaO · Al_2O_3 + 1000 ccm H_2O
= 3368,0 mgr CaO + 2040,8 mgr Al_2O_3.

Nr.	Schütteldauer in Tagen	Gehalt d. Lsg. in mgr/lt an			Zusstzg. d. gelösten Anteils im Verh.	H_2O — Gehalt d. Bk. in Gew.—%	Errechnete Zusstzg. d. Bk. i. Verh.
		CaO	Al_2O_3	insgesamt	CaO : Al_2O_3		CaO : Al_2O_3 : H_2O
50	1	449,6	227,6	677,2	3,59 : 1	30,90	2,52 : 1 : 6,04
51	2	448,4	255,6	704,0	3,19 : 1	30,73	2,81 : 1 : 6,39
52	3	415,6	256,0	671,6	2,95 : 1	28,43	3,05 : 1 : 6,02
53	4	434,4	262,8	697,2	3,01 : 1	29,77	3,00 : 1 : 6,35
54	5	405,2	244,0	649,2	3,02 : 1	28,95	2,98 : 1 : 6,09
55	6	413,6	250,4	664,0	3,00 : 1	29,71	3,00 : 1 : 6,34
56	7	430,4	250,4	680,8	3,13 : 1	29,97	2,88 : 1 : 6,22
57	8	400,0	244,4	644,4	2,98 : 1	29,97	3,02 : 1 : 6,41
58	9	398,4	242,4	640,8	2,99 : 1	28,94	3,01 : 1 : 6,12

Tab. 3. System 3 CaO — Al_2O_3 — H_2O. Einwaage 1,3522 gr 3 CaO · Al_2O_3 + 1000 ccm H_2O.

Nr.	Einwaage au· 1000 ccm H_2O in gr		Schütteldauer in Tagen	Gehalt der Lsg. in mgr/lt an			Zusstzg. d. Lsg. i. Verh.	H_2O — Gehalt d. Bk. i. Gew.—%	Errechnete Zusstzg. d. Bk. i. Verh.
	3 CaO·5Al_2O_3	CaO		CaO	Al_2O_3	insgesamt	CaO : Al_2O_3		CaO : Al_2O_3 : H_2O
59	1,3584	1,3460	15	415,2	229,2	644,4	3,29 : 1	28,18	2,92 : 1 : 5,78
60	1,3584	1,3460	28	415,6	220,8	636,4	3,42 : 1	29,40	2,87 : 1 : 6,17
61	1,3584	1,3460	28	403,2	223,6	626,8	3,28 : 1	29,40	2,91 : 1 : 6,17
62	2,7168	2,6920	15	442,2	185,6	628,0	4,33 : 1	28,40	2,87 : 1 : 5,78
								29,00	: 5,96
63	2,7168	2,6920	28	414,4	167,2	581,6	4,51 : 1	28,15	2,70 : 1 : 5,91
64	2,7168	2,6920	28	397,6	204,8	602,4	3,53 : 1	28,20	2,86 : 1 : 5,92

Tab. 4. System 3 CaO — Al_2O_3 — H_2O. Einwaage 3 CaO · 5 Al_2O_3 + 12 CaO + H_2O.

Nr.	Einwaage auf 1000 ccm H_2O in gr		Schütteldauer in Tagen	Gehalt der Lsg. in mgr/lt an			Zusstzg. d. Lsg. i. Verh.	H_2O — Gehalt d. Bk. i. Gew. — %	Errechnete Zusstzg. d. Bk. i. Verh.
	$CaO \cdot Al_2O_3$	CaO		CaO	Al_2O_3	insgesamt	CaO : Al_2O_3		CaO : Al_2O_3 : H_2O
65	1,5828	1,1216	15	394,0	234,0	628,0	3,06 : 1	29,91	2,98 : 1 : 6,38
66	3,1656	2,2432	15	406,4	237,6	644,0	3,11 : 1	29,41	2,99 : 1 : 6,23

Tab. 5. System 3 CaO — Al_2O_3 — H_2O. Einwaage $CaO \cdot Al_2O_3 + 2\ CaO + H_2O$.

Nr.	Einwaage auf 1000 ccm H_2O in gr		Schütteldauer in Tagen	Gehalt der Lsg. in mgr/lt an			Zusstzg. d. Lsg. i. Verh.	H_2O — Gehalt d. Bk. i. Gew. — %	Errechnete Zusstzg. d. Bk. i. Verh.
	$5\ CaO \cdot 3Al_2O_3$	CaO		CaO	Al_2O_3	insgesamt	CaO : Al_2O_3		CaO : Al_2O_3 : H_2O
67	1,9540	0,7476	15	460,8	125,6	586,4	6,67 : 1	21,5	2,49 : 1 : 3,66
68	3,9080	1,4952	15	635,2	37,2	672,4	31,04 : 1	21,4	2,48 : 1 : 3,64
								21,90	: 3,75

Tab. 6. System 3 CaO — Al_2O_3 — H_2O. Einwaage $5\ CaO \cdot 3\ Al_2O_3 + 4\ CaO + H_2O$.

Schrifttumverzeichnis.

Assarsson, G.: Die Entstehungsbedingungen der hydratischen Verbindungen im System CaO — Al_2O_3 — H_2O (flüssig) und die Hydratisierung der Anhydro-Kalziumaluminate. — Sveriges Geologiska Undersökning. C. No. 399. Stockholm 1936.

Berger, G.: Beiträge zur Kenntnis des Mono-, Di-, Tricalciumsilikates und des Mono-, Pentatrie- und Tricalciumaluminates. — Diss. Zürich 1933.

Kühl, H., Thilo, F. und A. Chi Yü: Die Dispersitätsverhältnisse in wässrigen Lösungen des Monoaluminates. — Zement, 1923, S. 249, 1934.

Lafuma, H.: Recherches sur les aluminates de calcium etc. — Diss. Paris 1925.

Lea und Bessey bei Lea, F. M., und Desch, C. H.: Chemistry of cement and concrete. — London 1935.

Mylius, C. R. W.: Über Calciumaluminathydrate und deren Doppelsalze. — Diss. Åbo 1933.

Nacken, R., und Mosebach, R.: Untersuchungen am System CaO — Al_2O_3 — H_2O. Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. 225, S. 289, Lpz. 1935.

Nacken, R., und Mosebach, R.: Untersuchungen am Dreistoffsystem CaO — Al_2O_3 — H_2O. II. (Die CaO-reichen Systeme.) — Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. 227, S. 328, Lpz. 1936.

Polheim, E. P. v.: Die hydrolytischen Gleichgewichte der Calciumaluminathydrate. — Zement, 24, Nr. 41—43, Berlin 1935.

Lebenslauf.

Am 8. Dezember 1911 wurde ich, Y a n g Chia Chih, als dritter Sohn des Y a n g Ching-Kung und seiner Ehefrau Y a n g Au Mei-Fong in K w a n g s i (China) geboren.

Nachdem ich das der staatlichen Sunyatsen Universität (Kanton) angegliederte Gymnasium absolviert hatte, ließ ich mich in der oben genannten Universität einschreiben und studierte Chemie. Im Sommer 1934 bestand ich das Abschlußexamen, und es wurde mir der Titel „Bachelor of Science" verliehen.

Im Herbst 1938 fuhr ich nach Deutschland und arbeitete informatorisch bei den Firmen Friedr. Krupp-Grusonwerk A. G., Magdeburg-Buckau, Zementfabrik Schretter u. Co., Vils (Tirol), Trifailer Zementfabrik in Trifail (Jugoslawien) und AEG in Berlin.

Im I. Trimester 1940 ließ ich mich an der Johann Wolfgang Goethe-Universität zu Frankfurt am Main immatrikulieren und studierte Mineralogie. Im Laufe des Jahres 1940 fertigte ich im Mineralogisch-Petrographischen Institut der Universität eine Doktorarbeit an.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten K l e m e n t , M o s e b a c h , N a c k e n und S c h u m a c h e r.